



TITLE:

Infrared and Quantum Chemical Study of Intermolecular Hydrogen Bond involving a π Base as the Proton Acceptor(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Ishibe, Nobuyuki

CITATION:

Ishibe, Nobuyuki. Infrared and Quantum Chemical Study of Intermolecular Hydrogen Bond involving a π Base as the Proton Acceptor. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-09-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213208>

RIGHT:

氏 名	石 部 信 行 いし べ のぶ ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 173 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Infrared and Quantum Chemical Study of Intermolecular Hydrogen Bond involving a π Base as the Proton Acceptor (π 塩基をプロトン受容体とする分子間水素結合に関する赤外分光学的および量子化学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 善 一 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は π 塩基をプロトン受容体とする分子間水素結合に関する研究結果をまとめたもので9章よりなる。

第1章は水素結合とくに π 塩基をプロトン受容体とする分子間水素結合に関する最近の研究を紹介し本研究の意義および目的を明らかにしたものである。

第2章はモノオレフィンとフェノールとの水素結合に関するもので、オレフィンの塩基としての性質を明らかにすることを目的としている。すなわちフェノール性水酸基の基準伸縮振動を測定し、そのシフトおよび錯体生成の平衡定数を求めている。その結果分岐鎖が増すにつれ鎖状オレフィンの塩基性は大となること、水素結合生成の平衡定数へのエントロピーの寄与が芳香族炭化水素をプロトン受容体とする場合に比し小さいことを明らかにしている。さらに錯体形成の平衡定数を検討することにより、 π 水素結合錯体が π 錯体であると推論している。

第3章は赤外分光器用恒温槽の試作とこれを用いてのフェノールとビニル誘導体との水素結合に関するものである。本恒温槽はサーモモジュールを熱源としてもちい、サーミスターにより恒温槽および赤外用セル内温度を同時に測定する様に製作されたもので、これを用いて、いろいろな温度で水素結合を研究している。その結果プロトン供与体の水酸基はビニル基と置換基との共役 π 電子系と相互作用するのではなく置換基の孤立電子対と水素結合することを明らかにしている。水素結合エネルギーは含酸素化合物、ニトリル、オレフィン、芳香族炭化水素の順に減少し、類似の構造をもつ塩基をプロトン受容体とする時には水素結合シフトとの間に直線関係、いわゆる Badger 則が成立することをみとめている。

第4章はフェノールとアセチレンまたはアレン誘導体との水素結合系について、フェノール性水酸基の基準伸縮振動を測定し、熱力学的諸量からこの種 π 塩基の性質を明らかにすることを試み、水素結合シフトおよびエネルギーの比較からアレン誘導体はオレフィンとほぼ同じ塩基性を有するが、アセチレン誘導体はこれ等化合物よりも塩基性のはるかに大であることを明らかにしている。アセチレン誘導体との水素

結合錯体生成の平衡定数は他のものに比し大きく、エントロピーの寄与が芳香族炭化水素と同程度の大きさをもつのに反し、アレン誘導体はオレフィンと同程度であることを見出している。また、アリールアセチレン類では2種の水素結合錯体が生成することから、その錯体構造を議論している。第5章はシクロプロパン環とフェノールとの水素結合に関するもので、赤外および NMR 分光法により研究を行なっている。水素結合シフトは現在知られている分子間水素結合のなかではもっとも小さく、又アルキル基の塩基性に対する効果もうけにくいことを見出している。シクロプロパン環が有する不飽和性はシクロプロパン環と同一平面上にあるP軌道に起因するとしている。

また、ヨウ素とシクロプロパン環は電荷移動錯体を形成することを紫外分光法により明らかにしている。

第6章は π 水素結合におけるプロトン供与体の置換基効果および立体効果を赤外分光法により明らかにすることを目的としたものである。4-置換-2,6-キシレノールとメシチレンとの水素結合において水素結合シフトおよび水素結合生成の平衡定数とハメットの置換基定数との間に直線関係があることをみとめている。さらに、この関係から水素結合錯体の構造について議論している。また、水素結合の熱力学的諸量の比較から2および6位のメチル基は水素結合生成に立体障害をおよぼし、これはエントロピーおよびエンタルピー変化の両者に反映することを明らかにしている。

第7章はアルキルフェノールおよびナフトールと芳香族炭化水素との水素結合に関する研究である。水素結合シフトおよび水素結合錯体生成の平衡定数とプロトン供与体の pKa との間には負の直線関係があることを明らかにし、更に π 水素結合における電荷移動構造の寄与の重要性を議論している。

第8章は π 水素結合錯体の構造を明らかにすることを目的としたもので、摂動法をもちいて水素結合の非局在化エネルギーの係数をもとめ、これと水素結合シフトとの相関関係から、プロトン供与体の水酸基がベンゼン環の C_6v 回転軸に垂直に近づいている配置が他の二つのモデル（水酸基が炭素-炭素二重結合の中間上、または炭素原子上に接近している場合）より妥当であることを明らかにしている。

第9章は第8章における同様の水素結合モデルについて水素結合における非局在化エネルギーおよび静電的エネルギーを評価することをおこなっている。その結果第8章と同じく水酸基がベンゼン環の中心に垂直に近づいている模型が最も適当であり、その水素結合エネルギーも実験値とほぼ一致する。またアズレンが水素結合において2官能性塩基として作用することを同様の計算により明白にしている。

論文審査の結果の要旨

分子間相互作用のうち、水素結合は液体や固体の諸性質、溶媒和や溶媒効果、化学反応、生体现象などに重要な役割を演ずるものであるが、従来の水素結合はn塩基をプロトン受容体とするn水素結合であって、 π 塩基をプロトン受容体とする π 水素結合については系統的研究がほとんどみられなかった。

そこで、著者は π 塩基として、オレフィン類、ビニル化合物、アセチレン類、アレン類、シクロプロパン類、芳香族炭化水素を選び、これらとフェノール類およびナフトール類との水素結合を赤外分光法ならびに量子化学的方法により研究し、 π 水素結合特性を解明すると共に、 π 塩基の性質を明らかにしようとしたものである。

この研究によって得られた主要な成果はつぎのとおりである。

(1) 水素結合生成のエントロピーはモノオレフィンを π 塩基とする場合が芳香族炭化水素を π 塩基とする場合より小であり、水素結合帯の半値幅はこれに反し、前者の方が後者より大であることを示すと共に、オレフィンの π 塩基としての強さは二重結合炭素に結合するアルキル基の多くなるほど増大すること、環状オレフィンは鎖状オレフィンより π 塩基性が大なこと、また、オレフィンのアルキル鎖長が大となるほど水素結合錯体の安定性が減少することを明らかにしている。

(2) オレフィンのアルキル基を孤立電子対を有する置換基でおきかえたビニル化合物では、ビニル基と置換基との間に拡った共役 π 軌道の電子がプロトン受容体とならず、置換基の孤立電子対がプロトン受容体となることを水素結合特性から明らかにしている。

(3) 構造異性の関係にあるアセチレン類とアレン類はともに π 塩基として水素結合形成に与かるが、アセチレン基の方がアレン基より π 塩基性が強いこと、アセチレン類、アレン類ともに不飽和結合に与かる炭素でのアルキル置換度が大になるほど塩基性が増大すること、水素結合生成のエントロピーはアレン類では共役ジエンとほぼ同程度であるが、アセチレン類ではベンゼン類に匹敵しうる程度に大なることを明らかにしている。また、アリアルアセチレンは二官能性 π 塩基として挙動することを見出し、その水素結合特性から両水素結合錯体の構造を提案している。

(4) 多数のシクロプロパン類をプロトン受容体とする水素結合の研究から、シクロプロパン環が塩基性を有すること、その塩基性はオレフィンより弱いことを明らかにしている。また、シクロプロパン類はオレフィン類、アセチレン類、アレン類と異なり、アルキル置換により塩基性がほとんど変わらないが、ビシクロ環になると単環の場合より塩基性の増大すること、シクロプロパン類をプロトン受容体とする水素結合のエントロピーは小さく、 n 水素結合と同程度であることを示し、プロトン供与体のプロトンはシクロプロパン環の上方あるいは下方から水素結合するのではなく、同一平面の環側から水素結合することを明らかにしている。また、シクロプロパン類—フェノール間水素結合生成の平衡定数がシクロプロパン類—ヨウ素間電荷移動錯体生成の平衡定数とほぼ同じであることから、この水素結合に電荷移動型相互作用の重要であることを指摘している。

(5) 各種のアルキルフェノールおよびナフトールをプロトン供与体とし、メチル置換ベンゼン類、ナフタリン類、フェナントレン類をプロトン受容体とする水素結合の系統的研究により、プロトン受容体の π 電子雲の拡がりが大となるほど水素結合生成のエントロピーが増大し、エントロピー的に水素結合が安定化されること、電荷移動理論を本水素結合系に適用することにより、 π 水素結合に電荷移動が重要な寄与をすることを明らかにしている。

また、 π 塩基をメジチレンに固定し、プロトン受容体として、両オルト位にメチル基を有する4—置換—2,6—キシレノールを用いた水素結合研究から、このプロトン供与体は水素結合状態においても自由な状態と同様、水酸基がベンゼン環と同一平面にあることを明らかにしている。

(6) ベンゼンを含む各種の π 塩基と水酸基との相互作用モデルを設定し、そのおのおのについて、摂動法による非局在化エネルギーの係数を求め、これと水素結合シフトの相関性から水酸基がベンゼン環の中心で垂直に相互作用しているモデルが他のモデルより妥当であることを明らかにすると共に、水素結合に

おける非局在エネルギーおよび静電的エネルギーを理論的に評価し、実測値と対応した結果が得られることを示し、また、この理論的取扱いによって水素結合錯体の構造に関する上の結論の正しいこと、アズレン類が二官能性 π 塩基として作用することを明らかにしている。

以上を要するに、本論文は各種の π 塩基をプロトン受容体とする水素結合を赤外吸収スペクトル法ならびに量子化学的方法により系統的、かつ定量的に研究を行ない、 π 水素結合の特性を明らかにすると共に、 π 塩基の性質について多くの新知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。